ROYAUME DU MAROC
المملكة المغربية

Ministère de l'Éducation Nationale de l'Enseignement Supérieur,
de la Formation des Cadres et de la Recherche Scientifique



Présidence du Concours National Commun
Institut National des Postes et Télécommunications



CONCOURS NATIONAL COMMUN
d'Admission dans les Établissements de Formation
d'Ingénieurs et Établissements Assimilés

Session 2011

ÉPREUVE DE CHIMIE

Filière MP

Durée 2 heures

Cette épreuve comporte 5 pages au format **A4**, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est *autorisé*

Quelques aspects de la chimie du fer

Données numériques

- Numéro atomique du fer : $Z = 26$
- Masse molaire du fer : $M_{Fe} = 55{,}85 g.mol^{-1}$
- Paramètre de la maille de fer α à $906°C$: $a_\alpha = 0{,}291 nm$
- Paramètre de la maille de fer γ à $906°C$: $a_\gamma = 0{,}365 nm$
- Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6{,}02.10^{23} mol^{-1}$
- Potentiel standard du couple $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$: $E^o = 0{,}77V$
- On prend à $298K$: $ln(10).\dfrac{RT}{\mathcal{F}} = 0{,}06V$

1ère Partie

Structure électronique et cristallines

1.1. Structure électronique

1.1.1. Donner la configuration électronique de l'atome de fer dans son état fondamental.

1.1.2. Enoncer les règles que vous avez utilisé pour établir la configuration électronique précédente.

1.1.3. Donner les configurations électroniques des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}.

1.2. Structures cristallines:

Le fer métallique peut cristalliser soit suivant une structure cubique centrée (fer α, stable à basse température) de paramètre de maille a_α, soit suivant une structure cubique à faces centrées (fer γ, stable à haute température) de paramètre de maille a_γ. La température d'équilibre des ces deux phases est de $906°C$ à la pression de $P° = 1bar$.

1.2.1. Quelle est la phase de plus haute entropie molaire ? Justifier la réponse par un raisonnement mettant en oeuvre l'affinité chimique.

1.2.2. Représenter schématiquement la maille de chacune des deux réseaux cristallins. Préciser le nombre d'atome de fer par maille et la coordinence dans chaque cas.

1.2.3. Exprimer le rayon atomique r_α dans le fer α et r_γ dans le fer γ en fonction des paramètres de maille a_α et a_γ. Application numérique à $906°C$. Commentaire.

1.2.4. Calculer les compacités C_{alpha} et C_γ des deux réseaux cristallins à $906°C$. Quel est le plus compact ?

1.2.5. exprimer les masses volumique ρ_α du fer α et ρ_γ du fer γ en fonction de la masse molaire M_{Fe} et des paramètres de maille. Application numérique à $906°C$. Commentaires.

2ème Partie
Les complexes du fer en solution aqueuse

Dans cette partie, toutes les réactions seront considérées à $906°C$.
On note β_n la constante thermodynamique de formation globale d'un complexe ML_n selon l'équation bilan :

$$M \quad + \quad nL \quad = \quad ML_n$$

On note K_{fn} la constante thermodynamique de formation successive d'un complexe ML_n selon l'équation bilan :

$$ML_{(n-1)} \quad + \quad L \quad = \quad ML_n$$

On note K_{dn} la constante thermodynamique de la réaction inverse de la précédente.

Le tableau suivant donne les logarithmes décimaux (log) des constantes globales de formation de quelques complexes, à $298K$:

Ion central et ligand	$log\beta_1$	$log\beta_2$	$log\beta_3$
$M = Fe^{2+}$ et $L = en$	4,3	7,5	9,5
$M = Fe^{2+}$ et $L = phen$	5,9	11,1	21,3
$M = Fe^{3+}$ et $L = phen$			14,3

en : éthylènediamine (1,2-diaminoéthane)

$phen$: 1,10-phénanthroline

La 1,10-phénanthroline, appelée aussi l'orthophénanthroline, est une monobase faible dans l'eau, son acide conjugué est noté $phenH^+$. On donne : $pK_A(phenH^+/phen) = 4{,}8$.

2.1. Complexes successifs du fer (II)

2.1.1. Quelle est la relation entre K_{dn} et K_{fn} ?

2.1.2. Quelle est la relation entre β_n et les K_{fi} pour i compris entre 1 et n ?

2.1.3. On s'intéresse ici aux complexes entre $M = Fe^{2+}$ et $L = en$ (éthylènediamine).

2.1.3.1. Calculer les valeurs numériques de $logK_{f1}$, $logK_{f2}$, $logK_{f3}$ pour ces complexes.

2.1.3.2. Tracer un diagramme donnant les zones de prédominance des différents complexes de Fe^{2+} avec l'éthylènediamine en fonction de $p(en)$ (on note $p(X) = -logX$).

2.1.3.3. Que se passe-t-il quand on ajoute peu à peu une solution d'éthylènediamine à une solution d'ions fer (II) ? (on ne tiendra pas compte des propriétés acido-basiques de BRONSTED de ces deux espèces).

2.1.4. On considère maintenant les complexes entre $M = Fe^{2+}$ et $L = phen$

2.1.4.1. Calculer les valeurs numériques de $logK_{f1}$, $logK_{f2}$, $logK_{f3}$ pour ces complexes.

2.1.4.2. Peut-on tracer un diagramme donnant les zones de prédominance des différents complexes de Fe^{2+} avec 1,10-phénanthroline en fonction de $p(phen)$ comme à la question **2.1.3.2** ? Pourquoi ?

2.1.4.3. Tracer qlors le diagramme de prédominance réel, faisant intervenir les espèces stables.

2.1.4.4. Que se passe-t-il quant on ajoute peu à peu une solution de 1,10-phénanthroline dans une solution d'ions fer (II) ? (on ne tiendra pas compte des propriétés acido-basiques de BRONSTED de ces deux espèces).

.2. Influence du ligand sur les propriétés d'oxydoréduction du fer (II):

On étudie dans cette section l'effet de complexation, par la 1,10-phénanthroline, sur les propriétés des ions Fe^{2+}. Pour cela, on cherche à connaître le potentiel standard du couple $Fe(phen)_3^{3+}/Fe(phen)_3^{2}$

2.2.1. Écrire la demi-équation associée à ce couple redox.

2.2.2. Écrire la formule de NERNST associée à ce couple redox.

2.2.3. Calculer le potentiel standard de ce couple.

2.2.4. Quelle est l'influence de la comlexation sur le caractère réducteur de l'ion Fe^{2+} ?

2.3. Influence du fer (II) sur les propriétés acido-basique du ligand :

On prépare une solution aqueuse (notée S) de $phenH^+$ (acide conjugué de $phen$) de concentration $C_o = 1{,}00.10^{-2} mol.L^{-1}$.

2.3.1. Quel est le pH de la solution ?

2.3.2. On souhaite suivre pa pH-métrie le dosage de $V_o = 100 mL$ de solution S par de la soude de concentration $C = 1{,}00.10^{-1} mol.L^{-1}$.

2.3.2.1. Dessiner le montage expérimental pour réaliser ce dosage. Préciser la nature des électrodes utilisées.

2.3.2.2. Dessiner l(allure de la courbe de dosage obtenue (pH en fonction du volume V de la soude ajouté) en indiquant la valeur du pH en $V = 5mL$ et $V = 10mL$ 'on négligera les variations de volume dues à l'ajout de soude).

2.3.3. On ajoute à $100mL$ de la solution S une quantité $n = 1{,}00.10^{-2} mol.L^{-1}$ d'ions Fe^{2+}, sans variation de volume.

2.3.3.1. En admettant que le seul complexe éventuellement formé est $Fe(phen)_3^{2+}$, écrire l'équation bilan de la réaction se produisant lors de l'ajout des ions Fe^{2+} à la solution S. Calculer sa constante thermodynamique.

2.3.3.2. En déduire l'ordre de grandeur de la concentration résiduelle en $phenH^+$ et le pH de la solution à l'issuse de la réaction.

2.3.3.3. Calculer le pK_A apparent du couple $phenH^+/phen$ en présence d'ions Fe^{2+} à $0{,}100 mol.L^{-1}$ en excès, c'est-à-dire dans le cas où $phen$ est sous forme $\frac{1}{3} Fe(phen)_3^{2+}$. Commenter cette valeur et retrouver le pH demandé à la question **2.3.3.2**.

3ème Partie

Corrosion du fer dans l'air

Dans cette partie, on s'interesse au fer et à ses oxydes correspondant aux couples redox : FeO/Fe (1) ; Fe_3O_4/FeO (2) et Fe_2O_3/Fe_3O_4 (3).

Les réactions d'oxydation par le dioxygène gazeux O_2 correspondantes aux différents couples du fer seront notées (1), (2) et (3) respectivement. Dans l'approximation d'ELLINGHAM, les variations des enthalpies libres standards associées à ces réactions, ramenées à une mole de O_2, en fonction de la température T sont :

$$\Delta_r G_1^o \quad = \quad -518{,}7 \quad + \quad 125.10^{-3} \quad (kJ.mol^{-1})$$

$$\Delta_r G_2^o \quad = \quad -624{,}1 \quad + \quad 250.10^{-3} \quad (kJ.mol^{-1})$$

$$\Delta_r G_3^o \quad = \quad -500{,}0 \quad + \quad 281.10^{-3} \quad (kJ.mol^{-1})$$

2.1. rappeler à quoi consiste l'approximation d'ELLINGHAM.

2.2. Écrire les réctions d'oxydation par le dioxygène correspondantes aux différents couples.

2.3. Quelle est l'oxydation du fer dans chaque oxyde ?

2. . Montrer que l'oxyde de fer FeO est thermodynamiquement instable dans un domaine de température que l'on précisera. Écrire l'équation de la réaction de dismutation de FeO.

Dans ces conditions montrer qu'il faut envisager un nouvel éuilibre (4) que l'on écrira et dont on déterminera l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_4^o$ en fonction de T.

2.5. Le diagramme d'Ellingham simplifié du fer et de ses oxydes est représenté sur la figure ci-après -FiG.1-

2.5.1. Indiquer de quelles éspèces de fer les domaines de prédominance ou d'existance de A à D du diagramme sont sont-ils représentatifs.

2.5.2. Déterminer l'abscisse T_e du point d'intersection des trois domaines A , B et C du diagramme.

2.5.3. Écrire l'équation de l'équilibre chimique existant en ce point.

2.5.4. Calculer sa variance et interpréter. Que se passe-t-il à partir de T_e lorsque :

- on augmente T à pression constante.
- on déminue T à pression constante.

2.5.5. Que pensez-vous de la stabilité de FeO pour $T < T_e$?

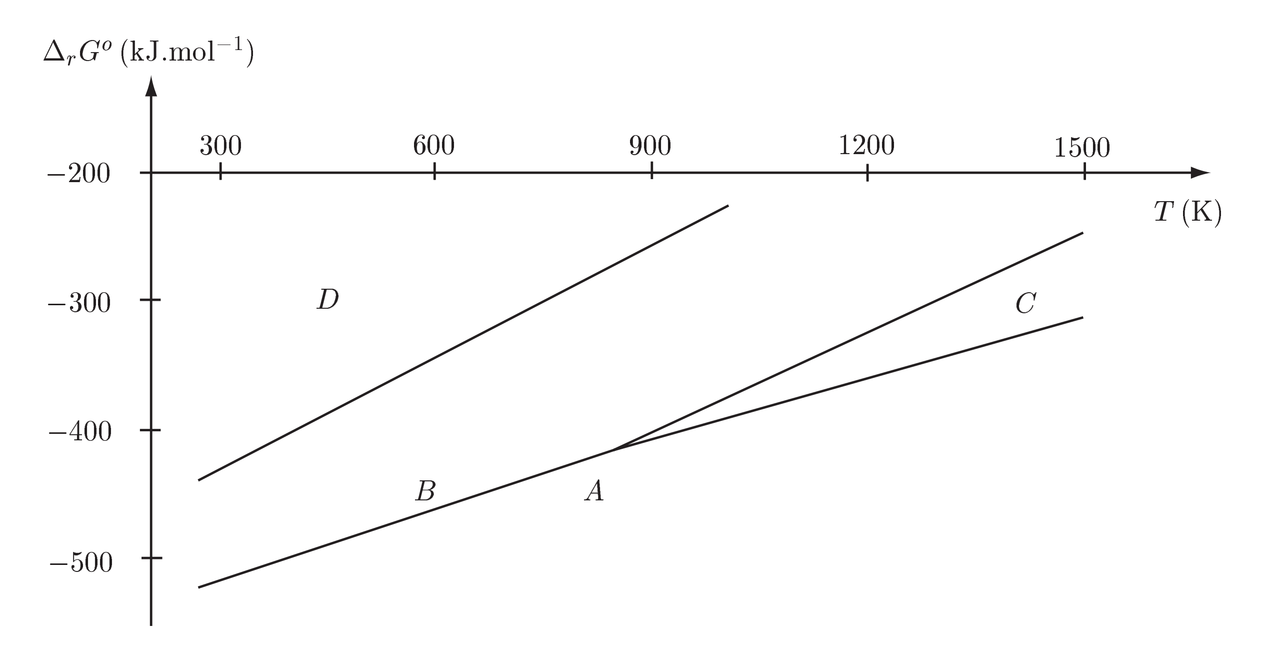


FIG. 1 – *Diagramme d'*ELLINGHAM *du fer et de ses oxydes*

2.6. A l'aide du diagramme d'ELLINGHAM du fer et de ses oxydes -FIG.1- ci-dessus, indiuer quelle doit être la succession des couches d'oxydes lors de l'oxydation du fer par l'oxygène pour une température de $900\,K$.

.7. Des études ont été menées pour étudier l'oxydation du fer à l'air, pour une température de $1200\,K$. On donne dans le tableau suivant les épaisseurs e (exprimées en micomtres) des différentes couches d'oxydes en fonction du temps t (exprimé en minutes) :

$t\,(min)$	30	60	120	240
$e\,(Fe_2O_3)\,(\mu m)$	1,7	2,2	3,3	4,7
$e\,(Fe_3O_4)\,(\mu m)$	7,5	10,0	14,0	19,5
$e\,(FeO)\,(\mu m)$	165,9	242,8	342,7	490,9

2.7.1. Exprimer les variations d'épaisseur des différentes couches d'oxydes en fonction du temps et montrer que les épaisseurs $e(i)$ peuvent se mettre sous la forme :

$$e(i) = k_i.t^n$$

Avec $e(i) = e\,(Fe_2O_3)$; ou $e\,(Fe_3O_4)$; ou $e\,(FeO)$. Quelle est la valeur de n ?

2.7.2. En exprimant $\dfrac{de(i)}{dt}$, montrer que la vitesse de croissance de la couche i est inversement proportionnelle à l'épaisseur de cette dérnière .

FIN DE L'EPREUVE